

L3 ANSWER 1 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 AN 1992:61381 CAPLUS
 DN 116:61381
 ED Entered STN: 21 Feb 1992
 TI Bonding of rubbers to aluminum
 IN Rebreyend, Catherine; Petit, Dominique; Marsaud, Serge; Kucza, Monique
 PA Pechiney Rhenalu, Fr.
 SO Fr. Demande, 9 pp.
 CODEN: FRXXBL
 DT Patent
 LA French
 IC ICM C09J005-04
 ICS C09J183-04
 CC 39-15 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)
 Section cross-reference(s): 56

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	FR 2654740	A1	19910524	FR 1989-15996	19891121
	EP 435781	A2	19910703	EP 1990-420496	19901119 <--
	EP 435781	A3	19910731		

R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

PRAI FR 1989-15996 19891121

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
FR 2654740	ICM	C09J005-04
	ICS	C09J183-04

AB In the title process, Al is anodized in acids containing silanes bearing vulcanization accelerating groups, treated with silanes bearing accelerator or S donor groups (≥ 1 of these steps must include an S donor silane), and vulcanizing the rubber in contact with the Al. Al alloy 5154 was anodized in aqueous H3PO4 (100 g/L) containing (EtO)3Si(CH2)3NH2 (5 g/L) at 62 V, 50 A, c.d. 35 A/dm², and 67°, dipped in 1% alc. solution of [(EtO)3Si(CH2)3]2S4, dried at 200° for 1 min, and synthetic rubber was vulcanized in contact with this Al at 200° to give perfect adhesion (cohesive fracture).

ST aluminum bonding synthetic rubber; vulcanization accelerator bonding rubber; silane deriv vulcanization accelerator; tetrasulfide silane vulcanization accelerator; anodization aluminum bonding rubber

IT Silanes
 RL: USES (Uses)
 (aluminum treatment with, for bonding to rubbers)

IT Rubber, synthetic
 RL: USES (Uses)
 (bonding of, to aluminum, silane derivative treatment for)

IT Anodization
 (of aluminum in presence of silane derivative vulcanization accelerators, for bonding to synthetic rubbers)

IT Vulcanization accelerators and agents
 (silyl group-containing, aluminum treatment with, for bonding to rubbers)

IT Sulfides, uses
 RL: USES (Uses)
 (silyl, aluminum treatment with, for bonding to rubbers)

IT 919-30-2, 3-(Triethoxysilyl)propylamine 40372-72-3, Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide
 RL: USES (Uses)
 (aluminum treatment with, for bonding to rubbers)

IT 7429-90-5, Aluminum, miscellaneous 39362-61-3
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (bonding of, to rubbers, process for)

RN 919-30-2
RN 40372-72-3
RN 7429-90-5
RN 39362-61-3

L3 ANSWER 2 OF 2 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1991-195293 [27] WPIX

DNC C1991-084498

TI Aluminium bonded to rubber by anodising in presence of organo silane -
containing Gp. accelerating vulcanisation, treating with sulphur-donating
organo silane, then applying hot to rubber.

DC A35 A95 G05 M14

IN KUCZA, M; MARSAUD, S; PETIT, D; REBREYEND, C

PA (COUR-N) COURBEVOIE; (PECH) PECHINEY RHENALU

CYC 13

PI EP 435781 A 19910703 (199127)*

<--

R: AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

FR 2654740 A 19910524 (199133)

ADT EP 435781 A EP 1990-420496 19901119; FR 2654740 A FR 1989-15996 19891121

PRAI FR 1989-15996 19891121

REP A3...9131; CA 432385; EP 347350; FR 2320974; NoSR.Pub; US 3706592; US
4059473

IC C08J005-12; C08L021-00; C09J005-04; C09J183-04

AB EP 435781 A UPAB: 19930928

Al and rubber (natural and/or synthetic) are bonded together by (1)
anodising surface of Al in acid medium containing at least one organosilane
(I) soluble in medium and containing function accelerating vulcanisation; (2)
treating Al in one or more stages with at least one (I) or S-containing
organosilane (II) which is a S donor, at least one stage comprising
treatment with a (II); (3) drying Al; (4) applying Al hot to rubber to
vulcanise the rubber.

More particularly Al surface is first degreased and pickled with
soda. Acid medium is H2SO4 or H3PO4. (I) has formula (R1O)3Si(CH2)nY. R1 =
alkyl of at least 1C; n = 3 or more; Y = radical accelerating
vulcanisation. Partic. n = 3 and Y = NH2. Concentration of (I) in acid medium

is

0.01-5 wt%. Oxide film formed during anodising is 0.05-0.5 micron thick.

Anodised surface is immersed in, or sprayed with, aqueous or organic solution

of

(II) and opt. (I). (II) has formula (R1O)3Si(CH2)3-(S2O)2 Al is dried at
temperature sufficient for evaporation of solvent(s) but below 250 deg C. Al at
150-250 deg C is applied to rubber at pressure below 0.1 MPa.

USE/ADVANTAGE - Production of tyres, soundproofing strips, vibration
insulators, coating of containers, grinders, offset printing cylinders,
sliding channels for vehicle windows, magnetic blocks for closing doors,
etc. Method is simple, good adhesion is obtd..

0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A08-M01D; A11-C01D; G03-B03; M11-E; M13-H

=>



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 435 781 A2**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **90420496.3**

(51) Int. Cl.⁵ : **C08J 5/12, C09J 5/02,**
// C08L21:00

(22) Date de dépôt : **19.11.90**

(30) Priorité : **21.11.89 FR 8915996**

(43) Date de publication de la demande :
03.07.91 Bulletin 91/27

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur : **PECHINEY RHENALU**
6, place de l'Iris Tour Manhattan LA DEFENSE
2
F-92400 COURBEVOIE (FR)

(72) Inventeur : **Rebreyend, Catherine**
3, rue de la Monta
F-38120 St Egreve (FR)
Inventeur : **Petit, Dominique**
Les Côtes
F-38340 Pommiers la Placette (FR)
Inventeur : **Marsaud, Serge**
La Drey, Le Verdin
F-38500 Volron (FR)
Inventeur : **Kucza, Monique**
La Gatellière
F-38960 St Etienne de Crossey (FR)

(74) Mandataire : **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

(54) **Procédé de collage du caoutchouc sur l'aluminium.**

(57) L'invention est relative à un procédé de collage du caoutchouc sur l'aluminium anodisé mettant en oeuvre un organosilane sulfuré. Ce procédé consiste au cours d'une première étape à anodiser la surface de l'aluminium destinée à recevoir le caoutchouc dans un milieu acide contenant au moins un organosilane soluble dans ledit milieu et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation puis au cours d'au moins une étape ultérieure à traiter le produit obtenu par au moins un organosilane appartenant au groupe constitué par les organosilanes solubles et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation et les organosilanes sulfurés ayant une fonction donneur de soufre, l'une au moins des étapes ultérieures comportant nécessairement l'utilisation d'un desdits organosilanes sulfurés, enfin à sécher le produit traité et lui appliquer à chaud le caoutchouc de manière à le vulcaniser. Ce procédé trouve son application dans la réalisation de bandages de roues, de bandes d'insonorisation, d'isolateurs de vibrations, de revêtements de réservoirs, de broyeurs ou de cylindres pour l'impression offset, de glissières de vitres de voitures, de blocs aimantés destinés à la fermeture de portes etc...

EP 0 435 781 A2

PROCEDE DE COLLAGE DU CAOUTCHOUC SUR L'ALUMINIUM

Cette invention est relative à un procédé de collage du caoutchouc sur l'aluminium anodisé mettant en oeuvre un organosilane sulfuré.

Dans ce qui suit, on entend par aluminium l'élément lui-même avec ses impuretés habituelles ainsi que ses alliages et par caoutchouc le caoutchouc naturel, les caoutchoucs synthétiques vulcanisables et leurs mélanges.

Ces produits peuvent se présenter sous forme de feuilles minces, bandes, plats, pièces moulées de toute épaisseur.

Les composites formés par ces deux types de matériaux sont bien connus. On les utilise, par exemple, pour la réalisation de bandages de roues, de bandes d'insonorisation, d'isolateurs de vibrations, de revêtements de réservoirs, de broyeurs ou de cylindres pour l'impression offset, de glissières de vitres de voitures, de blocs aimantés destinés à la fermeture de portes, etc...

L'intérêt de tels composites, c'est qu'ils possèdent à la fois les propriétés de résistance mécanique du métal et les propriétés élastiques et/ou d'inertie chimique du caoutchouc.

Toutefois, pour que le composite développe pleinement ces propriétés, il faut que ses composants adhèrent parfaitement l'un à l'autre et que cette adhérence se maintienne dans le temps, quelle que soit la sévérité des contraintes auxquelles il sera soumis lors de son utilisation, telles que : forces importantes de traction, de compression, de cisaillement, température élevée, cycles thermiques rapides et de grande ampleur, milieux humides et corrosifs, etc... et ce maintien de l'adhérence est un des problèmes majeurs qui se posent aux fabricants de tels composites.

Certes, de nombreuses solutions ont été proposées jusqu'ici. On peut citer, par exemple, l'utilisation d'un produit du commerce portant la marque "CHEMOSIL", sorte de laque qui est déposée à la surface de l'aluminium par pulvérisation puis cuite pendant 3 minutes à 200°C et 4 à 5 minutes à 160°C ; cette opération étant répétée plusieurs fois pour donner un film de 5 µm d'épaisseur environ sur lequel est ensuite appliqué le caoutchouc. Outre son prix relativement élevé, ce produit a l'inconvénient d'émettre des vapeurs nocives lors de sa manipulation et de sa cuisson et de nécessiter des moyens spéciaux de protection du personnel d'exploitation.

Consciente de ces inconvénients et soucieuse de trouver une solution simple au problème de collage du caoutchouc sur l'aluminium qui permette de maintenir inaltérée l'interface des composants quelle que soit la sévérité des contraintes auxquelles seront soumis les composites réalisés, la demanderesse a cherché et mis au point un procédé dans lequel la surface de

l'aluminium destiné à être mise en contact avec le caoutchouc est anodisée en milieu sulfurique, puis traitée par une solution organique d'un organosilane sulfuré et séchée avant d'être appliquée à chaud sur le caoutchouc. Cette solution a d'ailleurs fait l'objet d'une demande de brevet déposée en France sous le N° 88-08476.

Cependant, bien que les résultats obtenus soient intéressants, la demanderesse a cherché à améliorer davantage la qualité des produits obtenus. Elle y est parvenue en mettant au point un procédé dans lequel comme dans la demande antérieure l'aluminium est anodisé et où on met en oeuvre un organosilane sulfuré mais qui est caractérisé en ce qu'au cours d'une première étape l'on anodise la surface de l'aluminium destinée à recevoir le caoutchouc dans un milieu acide contenant au moins un organosilane soluble dans ledit milieu et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation puis au cours d'au moins une étape ultérieure, on traite le produit obtenu par au moins un organosilane appartenant au groupe constitué par les organosilanes solubles et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation et les organosilanes sulfurés ayant une fonction donneur de soufre, l'une au moins des étapes ultérieures comportant nécessairement l'utilisation d'un desdits silanes sulfurés, enfin on sèche le produit traité et lui applique à chaud le caoutchouc de manière à le vulcaniser.

Ainsi l'invention comporte une succession d'étapes au cours desquelles la surface en aluminium sur laquelle va être appliqué le caoutchouc est d'abord anodisée après avoir été de préférence dégraissée ou décapée à la soude. Cette anodisation est réalisée en continu dans un milieu acide quelconque mais de préférence en milieu sulfurique ou phosphorique qui sont les milieux utilisés de façon classique en anodisation.

Dans ce milieu est dissous un (ou plusieurs) organosilane(s) soluble(s) en milieu aqueux possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation du caoutchouc et qui viennent se greffer sur la couche d'oxyde formée lors de l'anodisation.

Puis le produit obtenu est ensuite traité au cours des étapes ultérieures au moins une fois par un organosilane sulfuré ayant une fonction donneur de soufre.

Dans ces étapes ultérieures, on peut faire alterner des traitements par lesdits silanes solubles et lesdits organosilanes sulfurés en utilisant chaque fois soit un seul silane, soit un mélange des silanes du même type ou de types différents.

Enfin, le produit traité est séché pour compléter les réactions de greffage des organosilanes sur l'aluminium et pour évaporer l'eau dans laquelle est dissous l'organosilane soluble ou le solvant organique généralement utilisé pour dissoudre l'organosilane sulfuré. On y applique alors à chaud le caoutchouc.

Dans ces conditions, les organosilanes greffés sur la couche d'oxyde lors du déroulement du procédé vont en combinaison développer à chaud la formation de soufre et permettre par une vulcanisation accélérée d'assurer un collage parfait du caoutchouc sur l'aluminium.

De préférence, les organosilanes solubles ont pour formule générale : $(R_1O)_3 Si (CH_2)_n Y$ où Y est le radical permettant l'accélération de la vulcanisation, R_1 un groupement alkyl possédant au moins 1 atome de carbone et n un nombre ≥ 3 .

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les silanes aminés du type $(R_1O)_3 Si (CH_2)_3 NH_2$ car ils ont un bon pouvoir d'accélération de la vulcanisation.

Les concentrations optima se situent entre 0,01 et 5% en poids.

Le greffage s'effectue très bien quand l'anodisation est menée dans des conditions électriques, de concentration d'acide, de température et de temps qui permettent de développer un film d'oxyde d'épaisseur comprise entre 0,05 et 0,5 μm . Des épaisseurs plus faibles ou plus fortes s'accompagnent d'une diminution de l'adhérence.

Le traitement du produit anodisé peut s'effectuer entre autres possibilités par trempage ou pulvérisation dans une solution d'organosilane qui peut être aqueuse ou organique suivant le type de silane.

Quant à l'organosilane sulfuré, on utilise de préférence celui qui répond à la formule

$[(R_1O)_3 Si (CH_2)_3 - (S_2)]_2$ où R_1 est un groupement alkyl possédant au moins 1 atome de carbone.

Le procédé utilisé de préférence comporte une anodisation avec un organosilane aminé et une étape ultérieure de traitement en présence d'un organosilane sulfuré.

Quant au séchage, il s'effectue de préférence à une température suffisante pour éliminer les solvants mais inférieure à 250°C pour éviter de diminuer le pouvoir d'adhérence des silanes.

Enfin l'application du caoutchouc s'effectue de préférence à une température comprise entre 150 et 250°C en exerçant une pression inférieure à 0,1 MPa, celle exercée par le poids du caoutchouc reposant sur l'aluminium étant généralement suffisante.

L'invention peut être illustrée à l'aide de l'exemple d'application suivant :

On a réalisé un composite aluminium-caoutchouc pour glissière de vitres de voitures.

Le cadre destiné à recevoir le caoutchouc était en alliage 5154 suivant les normes de l'Aluminium Association et le caoutchouc synthétique et vulcanisable.

L'anodisation de l'aluminium a été réalisée en continu dans une solution d'acide phosphorique à 100 g/l à une température de 67°C sous une tension de 62 Volts et une intensité de 50 Ampères avec une densité de courant apparente de 35 A/dm² et en présence de l'organosilane $(CH_3CH_2O)_3 Si (CH_2)_3 NH_2$ à une concentration de 5 g/l.

Puis l'aluminium anodisé a été trempé dans un bain d'éthanol contenant à l'état dissous 1% en poids du silane sulfuré de formule $[(CH_3 - CH_2O)_3 Si (CH_2)_3 (S_2)]_2$

Après séchage dans une étuve à 200°C pendant 1 minute, on a appliqué vers 200°C le caoutchouc qui s'est vulcanisé.

L'adhérence obtenue était parfaite : la rupture étant cohésive et l'interface n'étant pas perturbée.

Revendications

1. Procédé de collage de caoutchouc sur de l'aluminium anodisé mettant en oeuvre un organosilane sulfuré caractérisé en ce que au cours d'une première étape, on anodise la surface de l'aluminium destinée à recevoir le caoutchouc dans un milieu acide contenant au moins un organosilane soluble dans ledit milieu et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation, puis au cours d'au moins une étape ultérieure, on traite le produit obtenu par au moins un organosilane appartenant au groupe constitué par les organosilanes solubles et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation et les organosilanes sulfurés ayant une fonction donneur de soufre, l'une au moins des étapes ultérieures comportant nécessairement l'utilisation d'un desdits silanes sulfurés ; enfin on sèche le produit traité et lui applique à chaud le caoutchouc de manière à le vulcaniser.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la surface de l'aluminium est préalablement dégraissée puis décapée à la soude.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le milieu acide est constitué par un acide appartenant au groupe constitué par l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'organosilane soluble a pour formule générale : $(R_1O)_3 Si (CH_2)_n Y$ où Y est le radical permettant l'accélération de la vulcanisation, R_1 un groupement alkyl possédant au moins 1 atome de carbone, n un nombre ≥ 3 .
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'organosilane soluble est du type aminé et a pour formule générale $(R_1O)_3 Si (CH_2)_3 NH_2$.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la concentration de l'organosilane soluble dans le milieu acide est comprise entre 0,01 et 5% en poids.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'anodisation s'effectue dans des conditions électriques, de concentration d'acide, de température et de temps permettant de développer un film d'oxyde d'épaisseur comprise entre 0,05 et 0,5 μm . 5
8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le traitement consiste en une opération de trempage ou de pulvérisation de la surface de l'aluminium anodisé avec une solution aqueuse ou organique d'un ou plusieurs organosilanes. 10
9. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'organosilane sulfuré a pour formule générale $[(R_1O)_3 Si (CH_2)_3 - (S_2)]_2$ où R_1 est un groupement alkyl possédant au moins 1 atome de carbone. 15
10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'anodisation est réalisée dans un milieu acide contenant un organosilane aminé et le traitement avec un organosilane sulfuré. 20
11. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le séchage s'effectue à une température suffisante pour évaporer le ou les solvants et inférieure à 250°C. 25
12. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on applique le caoutchouc à une température comprise entre 150°C et 250°C en exerçant une pression inférieure à 0,1 MPa. 30

35

40

45

50

55

4



⑪ Numéro de publication : **0 435 781 A3**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **90420496.3**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C08J 5/12, C09J 5/02,**

⑳ Date de dépôt : **19.11.90**

// C08L21:00

③① Priorité : **21.11.89 FR 8915996**

④③ Date de publication de la demande :
03.07.91 Bulletin 91/27

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL SE

⑧⑧ Date de publication différée de rapport de
recherche : **31.07.91 Bulletin 91/31**

⑦① Demandeur : **PECHINEY RHENALU**
6, place de l'Iris Tour Manhattan LA DEFENSE
2
F-92400 COURBEVOIE (FR)

⑦② Inventeur : **Rebreyend, Catherine**
3, rue de la Monta
F-38120 St Egreve (FR)
Inventeur : **Petit, Dominique**
Les Côtes
F-38340 Pommiers la Placette (FR)
Inventeur : **Marsaud, Serge**
La Drey, Le Verdin
F-38500 Voiron (FR)
Inventeur : **Kuczka, Monique**
La Gatelière
F-38960 St Etienne de Crossey (FR)

⑦④ Mandataire : **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

⑤④ **Procédé de collage du caoutchouc sur l'aluminium.**

⑤⑦ L'invention est relative à un procédé de collage du caoutchouc sur l'aluminium anodisé mettant en oeuvre un organosilane sulfuré. Ce procédé consiste au cours d'une première étape à anodiser la surface de l'aluminium destinée à recevoir le caoutchouc dans un milieu acide contenant au moins un organosilane soluble dans ledit milieu et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation puis au cours d'au moins une étape ultérieure à traiter le produit obtenu par au moins un organosilane appartenant au groupe constitué par les organosilanes solubles et possédant une fonction d'accélération de la vulcanisation et les organosilanes sulfurés ayant une fonction donneur de soufre, l'une au moins des étapes ultérieures comportant nécessairement l'utilisation d'un desdits organosilanes sulfurés, enfin à sécher le produit traité et lui appliquer à chaud le caoutchouc de manière à le vulcaniser. Ce procédé trouve son application dans la réalisation de bandages de roues, de bandes d'insonorisation, d'isolateurs de vibrations, de revêtements de réservoirs, de broyeurs ou de cylindres pour l'impression offset, de glissières de vitres de voitures, de blocs aimantés destinés à la fermeture de portes etc...

EP 0 435 781 A3

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 42 0496

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	FR-A-2 320 974 (MONSANTO) * Page 8, exemple 6; revendications 1-4 *	1-12	C 08 J 5/12 C 09 J 5/02 // C 08 L 21:00
Y	US-A-3 706 592 (THOMSON) * Colonne 2, lignes 15,16,49; revendications 1,3,5,7,9-11,14,16 *	1-12	
Y	US-A-4 059 473 (OKAMI) * Revendications 1-10 *	1	
A,P D	EP-A-0 347 350 (CEGEDUR) * Totalité *	1-12	
A	CA-A- 432 385 (AMERICAN STEEL AND WIRE CO.) * Revendications 1,3,5 *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 J C 09 J B 29 H
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-02-1991	Examinateur OUDOT R.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (01.91) (P0402)